

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09137002 A**(43) Date of publication of application: **27 . 05 . 97**

(51) Int. Cl. **C08L 23/00**
C08K 5/54
C08L 23/08
C08L 23/16
C08L 91/00

(21) Application number: **07300104**(22) Date of filing: **17 . 11 . 95**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**(72) Inventor: **IWASA TAKESHI****(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER AND PRODUCTION THEREOF****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new thermoplastic elastomer retaining good rubbery characteristics over a wide range of temperatures while having as low creep property and the good appearance after molded as a vulcanized rubber and having a wide range of the degree of coloring freedom in combination with good molding processability.

SOLUTION: This elastomer is obtained by mixing a total 100pts. by wt. of (A) a paraffin oil-extended rubber and an ethylene/ α -olefin non-conjugated diene copolymer

with (B) 10-100pts. by wt. of a crystalline olefin-based resin, (C) 0.5-30 pts.wt. of an organosiloxane-based crosslinking agent having two or more SiH groups in the molecule and (D) 0.05-15pts. by wt. of a bearing catalyst, and then by dynamic crosslinking with a twin-screw kneader; in this case, the ratio (ρ_a/ρ_b) of the melt viscosity ρ_a of the component A to that ρ_b of the component B is 0.8-1 when measured with a capillary rheometer (JIS-K-7199) at 230°C under a shear rate of 243sec⁻¹. The bearing catalyst D is obtained by bearing 0.1-10 pts.wt. of a group VIII transition metal-based hydrosilylating catalyst on 100pts. by wt. of hydrophobicized colloidal silica.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-137002

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L D D		C 0 8 L 23/00	L D D
C 0 8 K 5/54	K F P		C 0 8 K 5/54	K F P
C 0 8 L 23/08	L C D		C 0 8 L 23/08	L C D
23/16	L C Y		23/16	L C Y
91/00	L S J		91/00	L S J
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)				

(21)出願番号 特願平7-300104

(22)出願日 平成7年(1995)11月17日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 岩佐 毅

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 加硫ゴム並みの低クリープ性と成形外観を有しながら、広い温度範囲にわたって良好なゴム特性を維持しつつ、広い着色自由度、良好な成形加工性を併せ持つ新規な熱可塑性エラストマーを得る。

【解決手段】 エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体系油展ゴム (a) 100重量部に対して、結晶性オレフィン系樹脂 (b) 10~100重量部、分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤 (c) 0.5~30重量部、担持触媒 (d) 0.05~15重量部を混合し、二軸混練機によって動的に架橋させる。このときに、油展ゴム (a) の熔融粘度 (ρ_a) と結晶性オレフィン系樹脂 (b) の熔融粘度 (ρ_b) との熔融粘度比 (ρ_a/ρ_b) は、キャピラリーレオメーターによる測定 (J I S K 7 1 9 9) で、温度230℃、剪断速度243 sec⁻¹において $0.8 \leq \rho_a/\rho_b \leq 1.2$ であり、担持触媒 (d) は、疎水化コロイダルシリカ (d-1) 100重量部に対して第VIII属遷移金属系ハイドロシリル化触媒 (d-2) 0.1~10重量部を担持したものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体(a-1)、パラフィン系オイル(a-2)からなる油展ゴム(a)100重量部、結晶性オレフィン系樹脂(b)10~100重量部、分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤(c)0.5~30重量部、さらに担持触媒(d)0.05~15重量部を混合し、二軸混練機によって動的架橋させる熱可塑性エラストマーにおいて、キャピラリーレオメーターによる測定(JIS K7199)で、温度230℃、剪断速度243 sec⁻¹での油展ゴム(a)の熔融粘度(ρ_a)と結晶性オレフィン系樹脂(b)の熔融粘度(ρ_b)との熔融粘度比(ρ_a/ρ_b)が $0.8 \leq \rho_a/\rho_b \leq 1.2$ であり、担持触媒(d)が疎水化コロイダルシリカ(d-1)100重量部に対して第Ⅵ属遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)0.1~10重量部を担持したものである事を特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項2】 油展ゴム(a)がエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムの油展物である請求項1記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

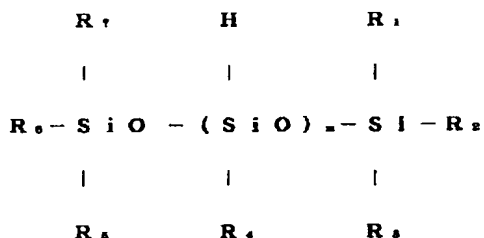
【請求項3】 油展ゴム(a)のエチレン/プロピレン重量比が50/50~70/30、ヨウ素価が10~30でさらにゴム自身のムーニ粘度ML₁₊₄(125℃)が40~100であるエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムの油展物である請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項4】 油展ゴム(a)が、ゴム成分(a-1)100重量部に対し、パラフィン系オイル(a-2)を100重量部以下配合したものである請求項1、2又は3記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項5】 結晶性オレフィン系樹脂(b)がポリプロピレンまたはその共重合体であり、キャピラリーレオメーターでの測定(JIS K7199)で、温度230℃、剪断速度243 sec⁻¹での熔融粘度が50~1000 Pa·sである請求項1、2、3又は4記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項6】 分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤(c)が下記の構造で表記される構造を持つ請求項1、2、3、4又は5記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【化1】



(1) mは5以上400以下の整数

(2) R₁~R₅は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基

【請求項7】 疎水化コロイダルシリカ(d-1)が、平均粒径12~40 nm、比表面積50~200 m²/g(BET法)、メタノール湿潤性40以上であり、第Ⅵ属遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)が、白金系の触媒であり、担持量は疎水化コロイダルシリカ(d-1)100重量部に対して0.1~1.0重量部である請求項1、2、3、4、5又は6記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項8】 二軸混練機として、1.0~5.5 mmのクリアランスを有し、150~500 m/分の先端速度で異方向に回転する二軸混練機を用いて混練し、動的架橋を行う請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の製造方法を用いて製造した熱可塑性エラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、良好な成形加工性と低クリープ特性を合わせ持つ熱可塑性エラストマー及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは柔軟性に富み、広い温度範囲にわたるゴム弾性、高温クリープ性能、機械強度、成形加工性、長期信頼性に優れ、かつ熱可塑性エラストマーでありながら、耐油性、耐光変色性が良好で調色性に非常に優れており、各種成形物の素材として使用できる新規な熱可塑性エラストマー及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ゴムの軟質材料であって加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、雑貨、履物等の分野で利用されている。熱可塑性エラストマーの構造の代表的な例としては特開昭61-34050号公報に開示されているように共重合体鎖中にハードセグメント及びソフトセグメントを交互に含有している種類のものがある。そして、これらは各セグメントの割合を変えることにより柔軟性に富むものから、剛性のあるものまで各種のグレードが製造されている。更に、安価でそして容易に入手できる原料物質から導かれた別種類の熱可塑性エラストマーもある。即ち、特公昭53-21021号公報に開示されているように有機過酸化物を用いて部分架橋したモノオレフィン共重合体ゴムとポリオレフィン樹脂との熱可塑性ブレンドあるいはモノオレフィン共重合体ゴムとポリオレフィン樹脂に架橋助剤として有機過酸化物を用いて溶融混練を行い、部分架橋した組成物がこれに該当する。

【0003】 しかしながら、前者の共重合体鎖中にハードセグメント及びソフトセグメントを交互に含有してい

る構造を持つ熱可塑性エラストマーの場合、柔軟性のある熱可塑性エラストマーとするためにはソフトセグメントを多量に含むことが必要となる。通常、ソフトセグメントは引張強度が弱く、耐熱性、流動性、耐油性が悪いことからこのようなソフトセグメントを多量に含む柔軟性のある熱可塑性エラストマー組成物は、やはり引張強度が弱く、耐熱性、流動性、耐油性が悪いといった欠点を持ち、広範囲にわたっての各種用途に用いる事が出来ない。また、柔軟性グレードを多段合成法により合成する場合は、ハードセグメントとソフトセグメントを別々に合成する必要があるため、重合装置が非常に複雑になるとともに、重合段階での各セグメントの性状や割合のコントロールが非常に難しく、またグレードの切り替え時に不良品が発生する事もある。さらに生成したポリマーの回収もゴムのな性状のものが多量に含まれることから非常に困難である。

【0004】後者の、成分中のモノオレフィン共重合体ゴムに部分架橋を施した構造の熱可塑性エラストマーの場合は、部分架橋であるために耐油性及び高温下での形状回復性等が不十分であり、このために広範囲にわたっての各種用途に用いる事が出来ない。また、有機過酸化物を用いているために、架橋と同時に有機過酸化物に起因するラジカルによりポリマー鎖の切断が起こり、機械的強度の低下もみられるという欠点も有している。この欠点を克服する手段が特公昭58-46138号公報に開示されている。即ち架橋剤として熱反応性アルキルフェノール樹脂を用いる事によりモノオレフィン共重合体ゴムの架橋のみを優先的に進めるという手段である。この手段で得られる熱可塑性エラストマーは完全架橋であるため耐油性及び高温下での形状回復性は改善されているとはいえ、加硫ゴムに比べるとまだ不十分である。

【0005】また、架橋剤としてアルキルフェノール樹脂の代わりにオルガノシロキサン化合物を用いる手法が米国特許第4803244号に提案されている。この方法ではアルキルフェノール樹脂架橋と同様にモノオレフィン共重合体ゴムの架橋のみを優先的に進めることができ、耐油性、高温下での形状回復性及び耐光変色性等に非常に優れた材料が得られるので、調色の自由度が求められる自動車部品、家電用部品、電線被覆等の用途に用いる事ができる。ところが該特許の実施例に記載されている原材料を用いた場合では、成形材の外観に加硫ゴム並のクリープ性を有するエラストマーは製造できず、ウェザーストリップ、ダストブーツのような特に低クリープ性が必要となる自動車部材には用いることができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の熱可塑性エラストマー組成物では困難であった加硫ゴム並みの低クリープ性と成形外観を両立させるためになされたものである。

【0007】

【課題を解決する為の手段】ゴム成分としてエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、熱可塑性樹脂として結晶性オレフィン系樹脂といった相溶性の良い組合せを選択し、且つ、海成分と島成分との溶融粘度比を1に近づけた上で架橋触媒を高分散させるために、予めゴム成分に親和し易いように、疎水処理をしたコロイダルシリカに担持させ、高剪断をかけながら架橋させることによりゴムの選択的な架橋及び高分散を行うという技術思想のもとに研究を展開し、その結果、広い温度範囲にわたって加硫ゴム同等以上の良好なゴム特性を有しつつ、安定した低クリープ性、調色、良好な成形外観が求められる用途も含めての広範囲にわたっての各種用途に適用できるという事を見だし、さらに種々の研究を進めて本発明を完成するに至ったものである。

【0008】即ち、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体(a-1)、パラフィン系オイル(a-2)からなる油展ゴム(a)100重量部、結晶性オレフィン系樹脂(b)10~100重量部、分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤(c)0.5~30重量部、さらに担持触媒(d)0.05~15重量部を混合し、二軸混練機によって動的に架橋させてなる熱可塑性エラストマーにおいて、キャピラリーレオメーターによる測定(JIS K7199)で、温度230℃、剪断速度243 sec⁻¹での油展ゴム

(a)の溶融粘度(ρ_a)と結晶性オレフィン系樹脂(b)の溶融粘度(ρ_b)との溶融粘度比(ρ_a/ρ_b)が $0.8 \leq \rho_a/\rho_b \leq 1.2$ であり、担持触媒(d)が疎水化コロイダルシリカ(d-1)100重量部に対して第VIII属遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)0.1~10重量部を担持したものである事を特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法及び、その製造方法を用いて製造した熱可塑性エラストマーに関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明についてより具体的且つ詳細な説明を行っていく。本発明で用いられる油展ゴム(a)は、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a-1)中にパラフィン系オイル(a-2)を分散させたものである。分散させる方法としては、溶融混練等が用いられる。ここでエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム(a-1)(以下、共重合体ゴムと略す。)は、エチレン、 α -オレフィン及び非共役ジエンからなり、 α -オレフィンは炭素数3~15のものが適する。非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、及びメチレンノルボルネン等が使用できる。本発明においては入手の容易さ、耐衝撃性改良の観点から α -オレフィンとしてはプロピレンが適する。従って、EPDMが好適となる。共重合体ゴムのエチレン

／ α ・オレフィン比は重量比で50／50～70／30、さらに好ましくは60／40～70／30である。ここで、用いられる共重合体ゴムのみかけのムーニ粘度、 $ML_{1+4}(125^{\circ}\text{C})$ は10～120、好ましくは40～100の範囲から選ぶ事が出来る。このムーニ粘度はゴムの分子量と加工特性の指標となっている。ここで、ゴム自身のムーニ粘度10未満のものはゴム分子量が非常に小さいことを意味しており、架橋ゴムの分子量が小さくなり、圧縮永久歪みが大きくなる傾向がある。また、ゴムのヨウ素価は反応性の指標となっており値が大きいほど高活性を意味するが、本発明で用いられるゴム種では10～30、特に15～30の高活性種が好ましい。

【0010】次にパラフィン系オイル(a-2)は、ゴム成分の熔融粘度をオレフィン系樹脂のそれに調節するために添加される必須成分である。一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイルまたはエクステンダーオイルとよばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は芳香族系、ナフテン系、パラフィン系の3者を組みあわせた混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素数の50%以上占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30から45%のものがナフテン系、芳香環炭素数が30%を越えるものが芳香族系とされる。本発明で用いられるオイルは上記区分でパラフィン系のものが好ましく、ナフテン系、芳香族系のものは分散性、溶解性の点で好ましくない。パラフィン系ゴム用軟化剤の性状は37、8℃における動粘度が20～500 cSt、流動点が-10～-15℃および引火点が170～300℃を示す。

【0011】共重合体ゴム(a-1)にパラフィン系オイル(a-2)を熔融混練して油展ゴム(a)を作製する際のパラフィン系オイルの好ましい配合量としては、共重合体ゴム(a-1)100重量部に対して10～100重量部であり、さらに好ましくは20～80重量部の範囲である。しかも、ここで最も重要な事はキャピラリーレオメーターによる測定(JIS K7199)で、温度230℃、剪断速度243 sec⁻¹での油展ゴム(a)の熔融粘度(ρ_a)と結晶性オレフィン系樹脂(b)の熔融粘度(ρ_b)との熔融粘度比(ρ_a/ρ_b)が0.8 $\leq \rho_a/\rho_b \leq 1.2$ の範囲に含まれる様にパラフィン系オイル(a-2)の添加量を調整して油展ゴムを作成する事である。この範囲を外れるとゴムの分散が粗くなり、成形外観、圧縮歪みのいずれもが悪化する。

【0012】ここで、パラフィン系オイル(a-2)の添加量が共重合体ゴム(a-1)100重量部に対して100重量部をこえた配合の場合、得られる油展ゴム(a)の熔融粘度が低くなり、対応する熔融粘度を有する結晶性オレフィン系樹脂(b)も、低分子量のものしか選択できなくなる。その結果、得られるエラストマー状組成物の機械的性質は低下する傾向がある。また、1

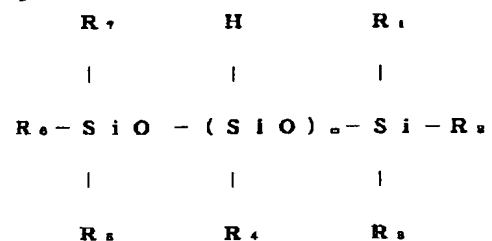
0重量部未満の場合では、得られる油展ゴム(a)の熔融粘度は高くなりすぎ、対応する熔融粘度を有する結晶性オレフィン系樹脂(b)も高分子量化するため、その結果得られるエラストマー状組成物の成形加工性は悪化する。

【0013】次に、本発明に用いられている結晶性オレフィン系樹脂(b)は、得られる組成物の加工性、耐熱性向上に有効である。ここで、結晶性オレフィン系樹脂(b)は、例えばポリエチレン、ポリプロピレンやプロピレンと他の少量の α -オレフィンのランダムまたは及びブロック共重合体、具体的にはポリプロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、及びポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリブテン-1等をあげることができる。その中でもポリプロピレンまたはその共重合体を用いる事が好ましく、キャピラリーレオメーターでの測定(JIS K7199)で、230℃、剪断速度243 sec⁻¹での熔融粘度が50～1000 Pa \cdot sであるものが好適に用いられる。結晶性オレフィン系樹脂(b)の配合量は、油展ゴム(a)100重量部に対し10～100重量部の範囲内で配合され、好ましくは20～60重量部の範囲で配合される。100重量部を越えた配合では、得られるエラストマー状組成物の硬度が高くなり柔軟性が失われ、10重量部未満の配合では成形加工性が悪くなる。

【0014】次に本発明で用いられるゴムの架橋剤(c)は、SiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン化合物類である。本発明ではゴムの架橋法としてSiH基のゴム成分中の不飽和炭化水素への選択的な付加反応(ハイドロシリル化)を利用している。架橋剤となり得るためには架橋剤1分子が2分子以上のゴムに付加することが必要条件であるから、分子中に最低2つ以上のSiH基を持つ必要がある。とりわけ、低クリープ特性を安定して有するために種々の分子構造を有するオルガノシロキサン化合物を検討した結果、下記構造を有するSiH多官能型のオルガノシロキサン化合物を好適に用いることができる。

【0015】

【化2】



(1) mは5以上400以上の整数

(2) R₁～R₅は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基

【0016】本発明に用いられる担持触媒(d)は、触

媒の高分散には必須である。この担持触媒(d)は、疎水化コロイダルシリカ(d-1)に第VIII属遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)を溶媒に溶解させた状態で担持したものであり、担持触媒を用いることにより分散を向上させるという利点を持つ。疎水化コロイダルシリカ(d-1)は、シリカ(SiO_2)粒子の表面に存在する親水性のシラノール基(SiOH)に疎水処理を施したものである。そのために、疎水性である油展ゴム(a)との親和性が改善され、ゴムへの分散性が向上する。この際に用いる疎水化コロイダルシリカ(d-1)の平均粒径は12~40nm、特に12~20nmのものが好ましい。また、比表面積はBET法で50~200 m^2/g 、好ましくは100~200 m^2/g のもので、しかもメタノール湿潤性が40以上の疎水度のものが好ましい。

【0017】第VIII属遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)として、第VIII族遷移金属の中で白金系の化合物や錯体が挙げられる。最も一般的な触媒としては、塩化白金酸等がある。この第VIII属遷移金属系ハイドロシリル化触媒を溶媒に溶解した状態で疎水化コロイダルシリカ(d-1)に担持させるが、ここで用いる溶媒としては、特に限定はなく、ハイドロシリル化反応に対して比較的不活性であることが必要である。溶媒種の例とすれば、炭化水素系、アルコール系、ケトン系、エステル系等が挙げられる。担持触媒の調製法は公知であり、触媒の担持量は疎水化コロイダルシリカ100重量部に対し0.1~10重量部、特に0.1~1.0重量部が好ましい。

【0018】ここで動的架橋された熱可塑性エラストマー組成物とは、本発明で得られた組成物1gを沸騰キシレンを用いてソックスレー抽出器で10時間リフラックスし、残留物を80メッシュの金網で濾過し、{メッシュ上に残留した不溶物乾燥重量(g)} / {組成物1g中に含まれるa成分の重量(g)}の百分率で示されるゲル含有率が少なくとも30%、好ましくは50%以上(ただし、無機充填物等の不溶成分はこれに含まない)となるように架橋したものであり、かつ該架橋が熱可塑性エラストマー組成物の熔融混練中に行われることを特徴とする。このような動的架橋された熱可塑性エラストマー組成物を得るため、オルガノシロキサン系架橋剤(c)の配合量は、油展ゴム(a)のポリマー成分100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部の中から好適に選ぶことができ、そのゲル含量を調節することができる。また担持触媒(d)の添加量はゴム成分100重量部に対して0.05~15重量部の触媒を任意に添加することができる。好ましくは0.05~10重量部であり、さらに好ましくは2~8重量部である。ここで、0.05重量部未満の場合、実用的速度で架橋が進まない。また、15重量部超では増量する効果がない。

【0019】更に、パラフィン系オイルを動的に架橋処理を施した後に、硬度及び粘度調整をするために任意に添加できる。組成は、既に説明したパラフィン系オイル(a-1)と同じ範疇のものであり、(a-1)と全く同じグレードのものを用いても良いし、異なるグレードのものを用いても良い。本発明の製法で得られる熱可塑性エラストマー組成物は公知技術の有機過酸化物を用いて部分架橋した熱可塑性エラストマー組成物に比べ、機械強度及び高温での圧縮永久歪みに優れた性能を示す組成物を与える。また、公知技術の熱反応性アルキルフェノール樹脂を用いて完全架橋した熱可塑性エラストマー組成物に比べ、耐光変色性に著しく優れた組成物を与える。また、同じオルガノシロキサンを用いた場合も、公知技術で製造したエラストマーに比べ外観及び性能が著しく向上する。

【0020】上記の成分のほかに、本発明の組成物はさらに必要に応じて、特に調色が不必要な用途には、無機充填剤を配合することも可能である。この無機充填剤は、増量剤として製品コストの低下に有効であるばかりでなく、品質改良(耐熱保形、難燃性付与等)に積極的効果を付与する利点もある。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成ケイ酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等があり、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック等が使用できる。これらの無機充填剤のうちタルク、炭酸カルシウムは経済的にも有利で好ましいものである。さらに必要に応じて、各種添加剤を添加することができる。添加剤の例をあげると、造核剤、外滑剤、内滑剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、着色剤、難燃剤、シリコン系オイル(オルガノシロキサン、シランカップリング剤等)が該当する。また、スチレン系ブロックコポリマー(SBC)、エチレン- α -オレフィン共重合体、熱可塑性ウレタン樹脂のような他の熱可塑性樹脂をブレンドすることもできる。

【0021】本発明の組成物を製造する方法としては、架橋ゴムを微分散させるために、剪断速度が500 sec^{-1} 以上である二軸混練機を用いることが必須である。

特に、1.0~5.5mmのクリアランスを有し、150~500m/分の先端速度で異方向に回転する二軸混練機を用いることが好ましい。この際、各成分の添加順序は、例えば、前もって加圧ニーダー等でゴムにパラフィン系オイルを熔融混練して油展ゴムを作製し、続いてこの油展ゴムに架橋剤、樹脂成分を添加し同様に熔融混練した後に粉碎機を用いてペレット状にしたものに、担持触媒を配合しヘンシェルミキサー等で十分ドライブレンドした後、二軸混練機を用いて架橋工程を行うことが望ましい。この際に熔融混練する温度は180℃~300℃、好ましくは190℃~250℃、剪断速度は50

0~2000 sec⁻¹特に、500~1500 sec⁻¹が好ましい。ここで得られた動的架橋したエラストマー組成物は熱可塑性であるので一般に使用される熱可塑性樹脂成形機を用いて成形することが可能であって、射出成形、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形等の各種の成形方法が適用可能である。

【0022】即ち、熔融粘度の剪断速度依存性が特に大きく、高剪断速度の射出成形領域では低粘度高流動となり、汎用樹脂と同様に容易に射出成形が出来る。また、中剪断速度の押出・ブロー成形領域ではある程度高粘度となり、これが低ドロダウンにつながるため、押出・ブロー成形も容易である。以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0023】

【実施例】以下に示す実施例及び比較例において配合した各成分及び用いた混練方法は以下の通りである。

<成分a (1) : 非油展EPDM>

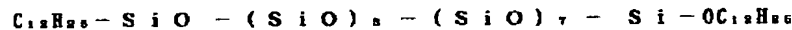
エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム

出光DSM製ケルタンK4903F

[エチレン含量 : 50重量%, ムーニ粘度ML₁₊₁(125℃) : 90, ヨウ素価 : 30, キャピロ熔融粘度 (243 sec⁻¹) : 8900 Pa・s]

【0024】<成分a (2) : 油展EPDM①>成分a (1) 100重量部に対して、出光興産製ダイアナプロセスオイルPW-380 (パラフィン系プロセスオイル) を20重量部添加し、熔融混練したもの。

[キャピロ熔融粘度 (243 sec⁻¹) : 890 Pa・s]



【0028】<成分d (1) : 液体触媒>安田薬品製塩化白金酸6水和物の0.5重量% 2-プロパノール溶液
<成分d (2) : 担持触媒>成分d (1) 40gを疎水化コロイダルシリカ (日本アエロジル製 アエロジルR 972) 100g中に担持させて調製した。

<成分d (3) : PEMasterbatch>ビス-シクロオクタジエンロジウム塩1gを500g中の低密度ポリエチレン (比重 : 0.923) 中に熔融混練することにより調製した。

【0029】<混練方法1 : 高速二軸>

神戸製鋼所製二軸混練機NCM-50

[クリアランス : 1.6mm, 回転数 : 1200 rpm, 先端速度 (50mm × π × 1200 rpm) = 188.5m/分]

* s]

<成分a (3) : 油展EPDM②>成分a (1) 100重量部に対して、出光興産製ダイアナプロセスオイルPW-380 (パラフィン系プロセスオイル) を80重量部添加し、熔融混練したもの。

[キャピロ熔融粘度 (243 sec⁻¹) : 380 Pa・s]

【0025】<成分b (1) : H-PP①>

ホモタイプポリプロピレン樹脂、昭和電工製E1100

10 [MFR (230℃) = 0.5g/10分, 熱変形温度 : 114℃, キャピロ熔融粘度 (243 sec⁻¹) : 865 Pa・s]

<成分b (2) : H-PP②>

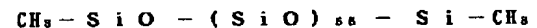
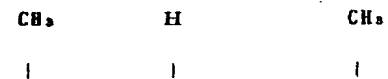
ホモタイプポリプロピレン樹脂、昭和電工製M1500

[MFR (230℃) = 8.0g/10分, 熱変形温度 : 117℃, キャピロ熔融粘度 (243 sec⁻¹) : 325 Pa・s]

【0026】<成分c (1) : SiH①>

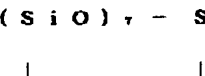
日本ユニカー製

20 【化3】



【0027】<成分c (2) : SiH②>

【化4】



<混練方法2 : 二軸混練機>

日本製鋼所製TEX44

[剪断速度 : 800 sec⁻¹, 樹脂温 : 190~230℃]

<混練方法3 : 加圧N>

バッチ式混練機

[剪断速度 : 400 sec⁻¹, 樹脂温 : 190~230℃]

【0030】《実施例1~12》加圧ニーダーにて

(a), (b) 及び (c) 成分を約200℃で熔融混練を行い、動的架橋する前の熱可塑性組成物を得た。これをロールシート化した後、室温まで冷却しシートペレタイザーでペレット状にしたものと、このペレットに相当量の (d) 成分を添加配合し十分ドライブレンドした

後、混練方法1又は2にて混練を行い、動的架橋した熱可塑性エラストマー組成物を得た。この際に、(a)成分は油展EPDM①、(b)成分はH-PP①、(c)成分はSiH①又は②、(d)成分は担持触媒を用いた。

【0031】《実施例13～24》上記実施例中記載の(a)成分として油展EPDM②を、(b)成分としてH-PP②を用いた他は同様の方法で行った。

《比較例1～6》加圧ニーダーを用い(a)成分の非油展EPDMを、(b)成分のH-PP①又は②、(c)成分のSiH①を溶融混練し、(d)成分の担持触媒を添加配合し、混練方法1で架橋工程を行った。その後加圧ニーダーを用いて(e)成分のオイルを規定量添加し溶融混練した。

《比較例7～12》(a)成分は油展EPDM①、(b)成分はH-PP①、(c)成分はSiH①、(d)成分は液体触媒又はPEマスターバッチを用い、混練方法1で架橋工程を行った他は上記実施例と同様の方法で混練を行った。

【0032】《比較例13～18》混練方法3の加圧ニーダーを用い、(a)成分の油展EPDM①又は②、(b)成分のH-PP①又は②、(c)成分のSiH①又は②を溶融混練した後、(d)成分の担持触媒を添加し動的架橋を行った。この結果得られた熱可塑性エラストマー組成物を用い射出成形及び押出成形を行った後、以下の諸物性の評価を行い、実施例については表1、2、3、4に載せ、比較例については表5、6、7に載せた。

(1) 硬度(JIS K6301 Aタイプ)

(2) 成形性試験(φ50mm押出機を用いてL/D=20のスクルー、ウェザーストリップ用ダイスを用いてC/R=3.0、混練温度200℃、回転数100rpmにて、20×3000mmのウェザーストリップを作成し、目視にて表面を観察し、直径100ミクロン以上のブツを2つ以上観察した場合は×、1つ以下のブツしか観察しなかった場合は○とした。)

(3) クリープ特性(外径φ10mm、内径φ8mmの押し出しチューブを成形し、サンプル100mmを採取する。このサンプルをφ5×100mmへ圧縮し、オーブ*

ン処理を70℃、20時間行い、その後室温で30分間変形回復させる。しかるのち、再びφ5×100mmへ圧縮させるのに必要な加重を測定し、その値が6N/100mm以上の場合はクリープ特性○、以下の場合は×とした。)

【0033】また、比較例ではゴム成分として、樹脂成分の溶融粘度と異なる非油展EPDMを用い、オイルを後添加した例、担持触媒以外の触媒を用いた例及び二軸混練機以外で架橋工程を行った例を記載した。この結果から、本発明のゴム成分と樹脂成分の溶融粘度を近づけた上で架橋触媒を高分散させるために、予めゴム成分に親和し易いよう、疎水処理をしたコロイダルシリカに担持させ、高剪断をかけながら架橋させて製造した熱可塑性エラストマーは公知技術のゴム成分と樹脂成分の溶融粘度を近づけず、担持触媒以外の触媒を用い、高剪断をかけずに架橋させて製造した熱可塑性エラストマーよりも成形性及び70℃のクリープ性に優れ、加硫ゴム同等以上の組成物を与えることが明らかになった。また、ゴム成分と樹脂成分の溶融粘度を近づけた上で架橋触媒を疎水性コロイダルシリカに担持させ、高剪断をかけながら架橋させる事により、よりゴム特性を発現できるエラストマーを製造できることを明らかにした。そしてさらに、本発明のエラストマーが安定して低クリープ性を有し、成形性に著しく優れることが判明した。

【0034】

【発明の効果】本発明の製造方法では安定して低クリープ特性を持つ熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。即ち、該エラストマー組成物は熱可塑性でありながら、柔軟性、耐熱クリープ性能、広い温度範囲にわたって加硫ゴム同等以上のゴム弾性を長期にわたって安定して発現し、さらに成形性が良好なため、成形速度、成形歩留まり等の改善が望まれている自動車部品、家電部品、各種電線被覆(絶縁、シース)及び各種工業部品に用いることができる。特にこれまで加硫ゴムしか用いることができなかったパッキン、シール材にも適用が可能である。

【0035】

【表1】

	実 施 例	1	2	3	4	5	6
組 成 ・ 重 量 部	抽出EPDM①	120	120	120	120	120	120
	H-PP①	100	60	20	100	60	20
	SiH①	4	12	24	0	0	0
	SiH②	0	0	0	4	12	24
	担持触媒	8	8	8	0.5	0.5	0.5
	混練方法	1	1	1	1	1	1
物 性	硬度	84	65	46	83	64	44
	成形性試験	○	○	○	○	○	○
	クリープ特性 (70℃)	○	○	○	○	○	○

【0036】

【表2】

	実 施 例	7	8	9	10	11	12
組 成 ・ 重 量 部	抽出EPDM①	120	120	120	120	120	120
	H-PP①	100	60	20	100	60	20
	SiH①	4	12	24	0	0	0
	SiH②	0	0	0	4	12	24
	担持触媒	8	8	8	15	15	15
	混練方法	2	2	2	2	2	2
物 性	硬度	83	63	42	82	61	41
	成形性試験	○	○	○	○	○	○
	クリープ特性 (70℃)	○	○	○	○	○	○

【0037】

【表3】

	実施例	13	14	15	16	17	18
組成部	抽出EPDM	180	180	180	180	180	180
	H-PP②	150	90	30	150	90	30
	SiH①	4	12	24	0	0	0
	SiH②	0	0	0	4	12	24
	担持触媒	8	8	8	8	8	8
	混練方法	1	1	1	1	1	1
物性	硬度	81	62	41	80	60	39
	成形性試験	○	○	○	○	○	○
	クリープ特性 (70℃)	○	○	○	○	○	○

【0038】

【表4】

	実施例	19	20	21	22	23	24
組成部	抽出EPDM②	180	180	180	180	180	180
	H-PP②	150	90	30	150	90	30
	SiH①	4	12	24	0	0	0
	SiH②	0	0	0	4	12	24
	担持触媒	8	8	8	8	8	8
	混練方法	2	2	2	2	2	2
物性	硬度	79	60	40	78	69	38
	成形性試験	○	○	○	○	○	○
	クリープ特性 (70℃)	○	○	○	○	○	○

【0039】

【表5】

	比較例	1	2	3	4	5	6
組成部	非抽出EPDM	100	100	100	100	100	100
	H-PPD	100	60	20	0	0	0
	H-PPD	0	0	0	100	60	20
	SiH	4	12	24	4	12	24
	担持触媒	8	8	8	8	8	8
	オイル	20	20	20	80	80	80
	混練方法	1	1	1	1	1	1
物性	硬度	83	65	46	81	61	42
	成形性試験	×	×	×	×	×	×
	クリープ特性 (70℃)	×	×	○	×	×	○

【0040】

【表6】

	比較例	7	8	9	10	11	12
組成部	抽出EPDM	120	120	120	120	120	120
	H-PPD	20	20	20	20	20	20
	SiH	4	12	24	4	12	24
	液体触媒	1	2	5	0	0	0
	PEマスター バッチ	0	0	0	8	16	24
	混練方法	1	1	1	1	1	1
物性	硬度	43	47	49	40	43	45
	成形性試験	×	×	×	×	×	×
	クリープ特性 (70℃)	×	×	×	×	×	×

【0041】

【表7】

	比較例	13	14	15	16	17	18
組成部	油展EPDM①	120	120	120	0	0	0
	油展EPDM②	0	0	0	180	180	180
	H-PF①	20	60	60	0	0	0
	H-PF②	0	0	0	30	90	90
	SiH①	12	24	0	12	24	0
	SiH②	0	0	24	0	0	24
	担持触媒	8	8	8	8	8	8
	混練方法	3	3	3	3	3	3
物性	硬度	45	64	64	38	60	58
	成形性試験	×	×	×	×	×	×
	クリープ特性 (70℃)	×	○	×	×	○	×

【手続補正書】

【提出日】平成8年2月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体(a-1)、パラフィン系オイル(a-2)からなる油展ゴム(a)100重量部、結晶性オレフィン系樹脂(b)10~100重量部、分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤(c)0.5~30重量部、さらに担持触媒(d)0.05~15重量部を混合し、二軸混練機によって動的架橋させてなる熱可塑性エラストマーにおいて、キャピラリーレオメーターによる測定(JIS K7199)で、温度230℃、剪断速度243 sec⁻¹での油展ゴム(a)の熔融粘度(ρ_a)と結晶性オレフィン系樹脂(b)の熔融粘度(ρ_b)との熔融粘度比(ρ_a/ρ_b)が $0.8 \leq \rho_a/\rho_b \leq 1.2$ であり、担持触媒(d)が疎水化コロイダルシリカ(d-1)100重量部に対して第VIII族遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)0.1~10重量部を担持したものである事を特徴とする熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項2】 油展ゴム(a)がエチレン-プロピレン*50

*-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムの油展物である請求項1記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

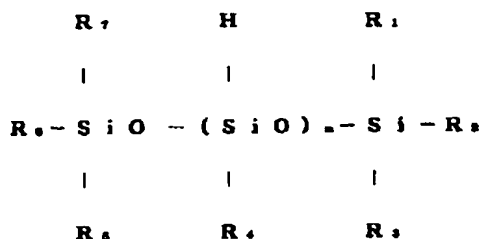
【請求項3】 油展ゴム(a)のエチレン/プロピレン重量比が50/50~70/30、ヨウ素価が10~300でさらにゴム自身のムーニ粘度ML₁₊₁(125℃)が40~100であるエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムの油展物である請求項1又は2記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項4】 油展ゴム(a)が、ゴム成分(a-1)100重量部に対し、パラフィン系オイル(a-2)を100重量部以下配合したものである請求項1、2又は3記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項5】 結晶性オレフィン系樹脂(b)がポリプロピレンまたはその共重合体であり、キャピラリーレオメーターでの測定(JIS K7199)で、温度230℃、剪断速度243 sec⁻¹での熔融粘度が50~1000 Pa・sである請求項1、2、3又は4記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項6】 分子内にSiH基を2つ以上持つオルガノシロキサン系架橋剤(c)が下記の構造で表記される構造を持つ請求項1、2、3、4又は5記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【化1】



(1) mは5以上400以下の整数

(2) $R_1 \sim R_5$ は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基

【請求項7】 疎水化コロイダルシリカ(d-1)が、平均粒径12~40nm、比表面積50~200m²/g(BET法)、メタノール湿潤性40以上であり、第VIII族遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)が、白金系の触媒であり、担持量は疎水化コロイダルシリカ(d-1)100重量部に対して0.1~1.0重量部である請求項1、2、3、4、5又は6記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項8】 二軸混練機として、1.0~5.5mmのクリアランスを有し、150~500m/分の先端速度で異方向に回転する二軸混練機を用いて混練し、動的架橋を行う請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の熱可塑性エラストマーの製造方法。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の製造方法を用いて製造した熱可塑性エラストマー。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明に用いられる担持触媒(d)は、触媒の高分散には必須である。この担持触媒(d)は、疎

水化コロイダルシリカ(d-1)に第VIII族遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)を溶媒に溶解させた状態で担持したものであり、担持触媒を用いることにより分散を向上させるという利点を持つ。疎水化コロイダルシリカ(d-1)は、シリカ(SiO₂)粒子の表面に存在する親水性のシラノール基(SiOH)に疎水処理を施したものである。そのために、疎水性である油展ゴム(a)との親和性が改善され、ゴムへの分散性が向上する。この際に用いる疎水化コロイダルシリカ(d-1)の平均粒径は12~40nm、特に12~20nmのものが好ましい。また、比表面積はBET法で50~200m²/g、好ましくは100~200m²/gのもので、しかもメタノール湿潤性が40以上の疎水度のものが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】第VIII族遷移金属系ハイドロシリル化触媒(d-2)として、第VIII族遷移金属の中で白金系の化合物や錯体が挙げられる。最も一般的な触媒としては、塩化白金酸等がある。この第VIII族遷移金属系ハイドロシリル化触媒を溶媒に溶解した状態で疎水化コロイダルシリカ(d-1)に担持させるが、ここで用いる溶媒としては、特に限定はなく、ハイドロシリル化反応に対して比較的不活性であることが必要である。溶媒種の例とすれば、炭化水素系、アルコール系、ケトン系、エステル系等が挙げられる。担持触媒の調製法は公知であり、触媒の担持量は疎水化コロイダルシリカ100重量部に対し0.1~1.0重量部、特に0.1~1.0重量部が好ましい。